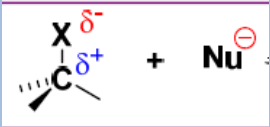
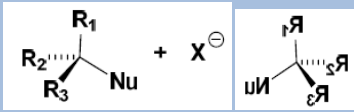
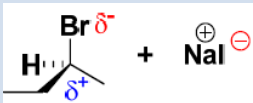
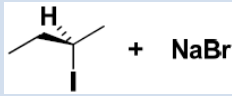
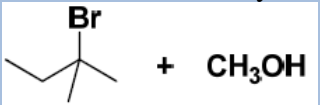
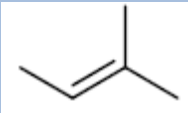
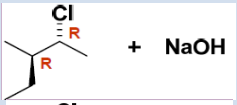
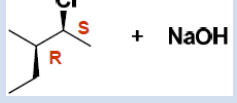
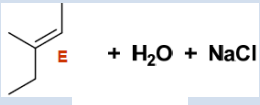
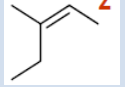
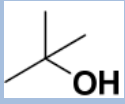
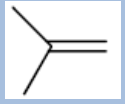
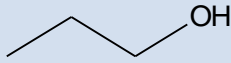
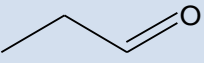
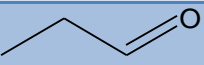
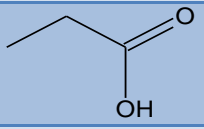
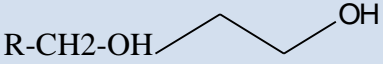
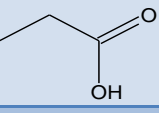
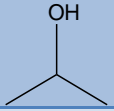
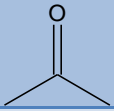
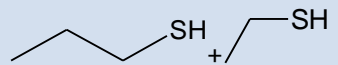
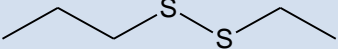
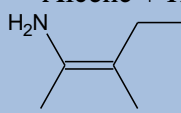
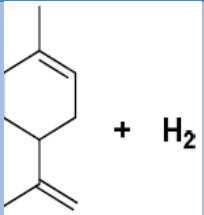
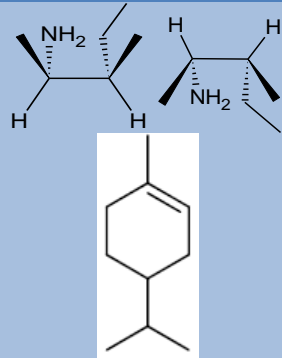
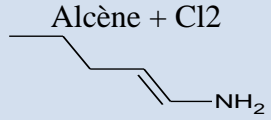
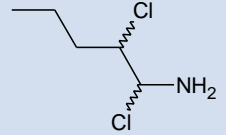
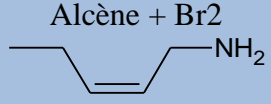
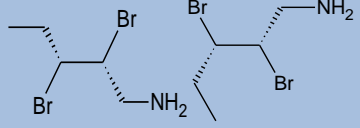
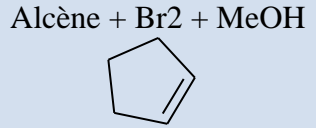
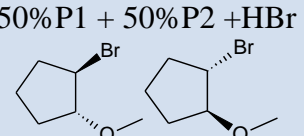
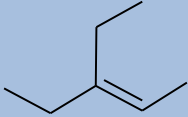
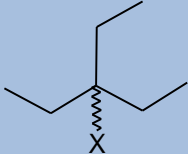
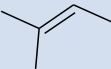
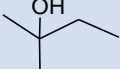

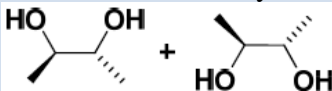

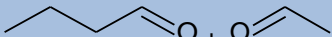
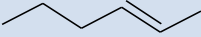
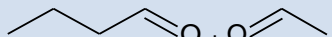



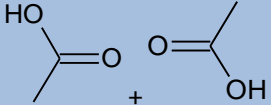
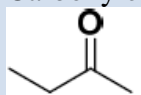
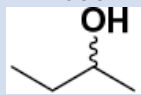

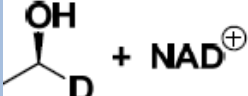
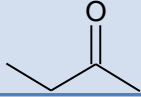
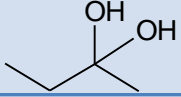
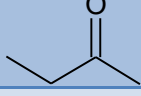
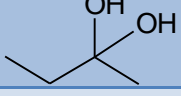
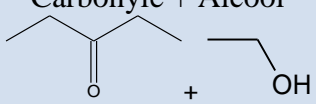
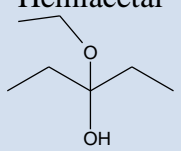
Chimie organique

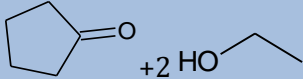
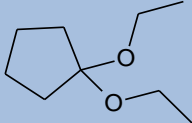
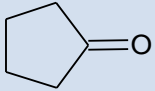
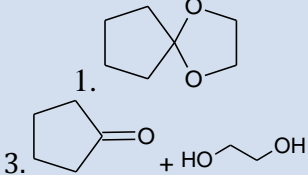
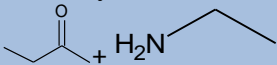
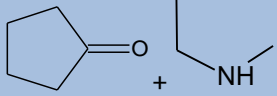
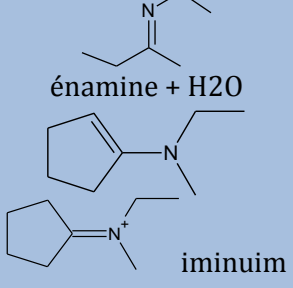
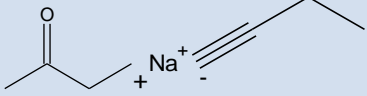
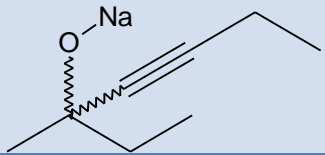
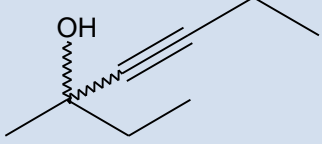
Réactions	Réactifs	Conditions	Produits	Caractéristiques
SN1	C-NuF + Nu- 	Bon nucléofuge, carbone II ou III, mésomérie, solvant polaire protique	50% C-Nu + 50% Nu-C + NuF- 	Mélange racémique 2 étapes Passage par un carbocation 1ere étape cinétiquement déterminante
SN2	C-NuF + Nu- 	NuF moyen, bon Nu-, carbone I ou II, solvant aprotique	Nu-C + NuF- 	Stéréospécifique Anti Inversion de Walden
E1	HC-C-NuF + base moyenne 	Base moyennement forte, bon NuF, (chauffage), solvant protique Carbone III ou II	Alcène + HNuF 	2 étapes Passage par un carboC, régiosélectivité par Saytzev, non stéréospécifique légère stéréosélectivité E
E2	HC-C-NuF + base Forte  	Base très forte, NuF moyen, chauffage, solvant aprotique, Carbone I, II, (ou III si base très forte)	Alcène + HNuF  	1 étape régiosélective stéréospécifique Anti La réaction ne se fait que lorsqu'un hydrogène et le groupe partant sont en position antiplanaires
Déshydratation alcool	Alcool 	Δ , H + ou Δ , H2SO4 Indispensables	alcène + H2O 	Contrôle thermodynamique renversible, si excès H2O on forme alcool, si excès alcool on

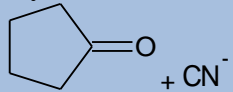
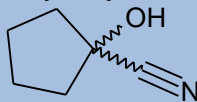
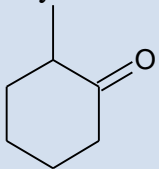
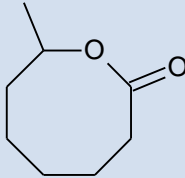
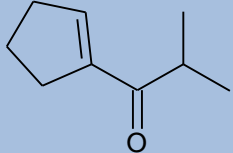
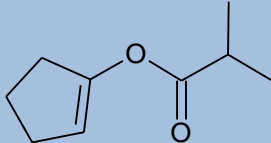
				forme l'alcène
Oxydation alcool Ir	$R-CH_2-OH$ 	PCC ou OH- Ou pyridine, CrO3	Aldéhyde correspondant 	On ne va pas jusqu'à l'acide carboxylique, pour cela il suffit de se placer en milieu acide
Oxydation aldéhyde		H2O2 Oxydant		
Oxydation alcool Ir	$R-CH_2-OH-CH_2-CH_2-OH$ 	CrO3, H2SO4, H2O ou K2Cr2O7, H2SO4, H2O ou KMnO4, H2SO4, H2O	Acide carbo 	
Oxydation alcool IIr	$R-CHOH-R$ 	CrO3, H2SO4 Ou K2Cr2O7, H2SO4 Ou KMnO4, H2SO4	Cétone 	Les cétones et les alcools IIr sont non oxydables
Oxydation thiols	$R_1-SH + R_2-SH$ 	O2 (de l'air) ou métal I2 souvent	Pont disulfures +2HI ou H2O2 	Les thiols dégagent une odeur nauséabonde, ils sont plus acides que les alcools et induisent des conformations précises aux protéines (toxines ou forme des cheveux constitués à 90% kératine)
Dihydrogénation des alcènes	Alcène + H2  +H2	Pd ou PtO2 ou Ni Pour un alcyne il est possible de s'arrêter à l'alcène avec	Alcane	Catalyse hétérogène, stéréosélectivité SYN et stéréospécificité SYN, mélange

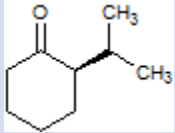
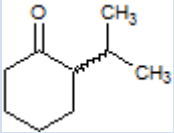
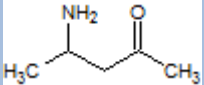
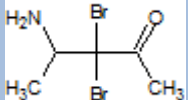
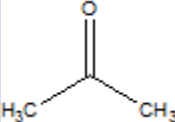
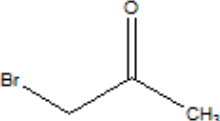

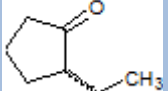

		H ₂ et Pd Lindlar (empoisonné)		racémique sauf si le composé est MESO, Pour un cycle toujours config CIS mais ATTENTION dans le cas d'une molécule polyinsaturée avec un cycle à insaturation, plus l'insaturation est stable moins elle est réactive, pour un cycle il faut du H ₂ SOUS PRESSION
Dichloration	Alcène + Cl ₂ 			Non stéréosélectif
Dibromation	Alcène + Br ₂ 			On passe par un ion ponté par addition électrophile puis ouverture par SN ₂ donc en anti, stéréospécificité Anti, pour les cycles config TRANS
	Alcène + Br ₂ + MeOH 			50% P1 + 50% P2 + HBr


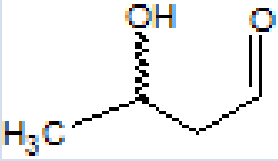
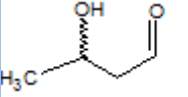
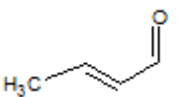
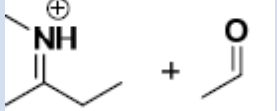
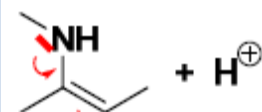
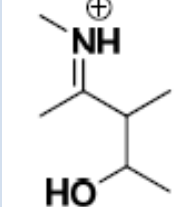
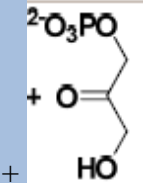
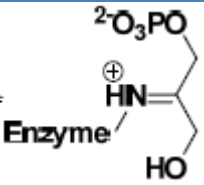
Hydrohalogénéation	Alcène + HX 			Régiosélectivité de Markovnikov le H ⁺ se fixe sur le carbone le moins substitué sauf mésométrie pour former le carboC le plus stable. Pas de stéréosélectivité, dérivé halogéné le plus stable MAJORITAIRE on a un contrôle cinétique de réaction
Hydratation	Alcène + H ₂ O 	H ⁺ ou H ₂ SO ₄ Indispensable	Alcool correspondant 	Contrôle thermoD markov excès H ₂ O → alcool excès alcool →alcène
Hydratation enzymatique	Fumarate	Fumarase	L-malate	Enzyme= stéréospé 100%, les enzymes sont chirales
Dihydroxylation syn par osmylation réductrice ou KMnO₄ dilué	Alcène 	1. OsO ₄ 2. Zn/HCl Ou KMnO ₄ dilué	Diols vicinaux syn 	Stéréosélectivité syn, mélange racémique, une étape non régiosélective On passe par un cycle à 5
Osmylation oxydante	Alcène 	1. OsO ₄ 2. NaIO ₄	2 Aldéhydes anticoplaire 	Rupture de la liaison C-C, si carbone tertiaire on obtient une cétone
Ozonolyse réductrice	Alcène 	O ₃ , Zn/HCl Ou O ₃ , Me ₂ S	2 aldéhydes 	Même bilan que l'osmylation oxydante

Coupure oxydante directe	Alcène 	KMnO4 concentré, H+, Δ	2 Acides carboxyliques 	Si on obtient une cétone on ne va pas jusqu'à l'acide
Réduction d'un carbonyle en alcool par H-	Carbonyle 	NaBH4, H2O Ou LiAlH4, H2O	Alcool 	Pas de stéréospécificité, pas de régiosélectivité, NaBH4 faible C=O, C=N LiAlH4 fort
Réduction enzymatique		Alcool déshydrogénase		Stéréosélectivité à 100% non stéréospécifique, Zn2+ de l'enzyme est l'activateur électrophile, comme tous métaux
Hydratation de C=O en milieu acide	Carbonyle + H2O 	H+ cat	Diols géminés 	Contrôle thermoD, renversable, activation électrophile obligatoire
Hydratation de C=O en milieu basique	Carbonyle + H2O 	OH- cat	Diols géminés 	
Hémiacétalisation	Carbonyle + Alcool 	H+ cat	Hémiacétal 	L'alcool joue le rôle de nucléophile. Lors de la formation de sucre cyclique on a une hémiacétalisation intramoléculaire.
Acétalisation	Carbonyle + 2 alcools	H+ cat	Acétal + H2O	On a une SN1 d'une 2è molécule d'alcool

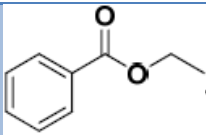
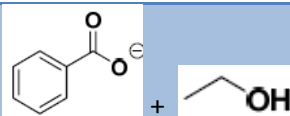
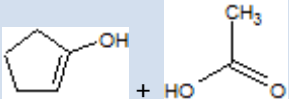
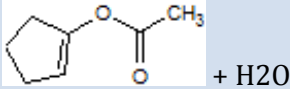
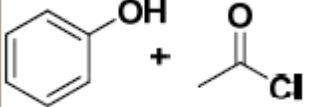
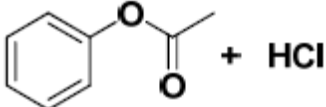
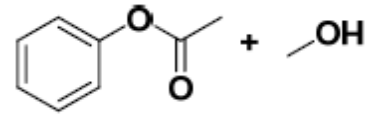
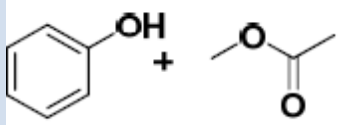
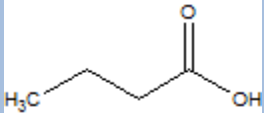
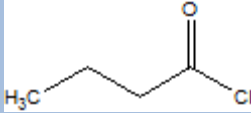
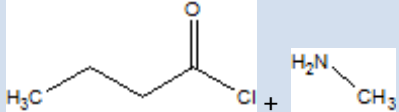
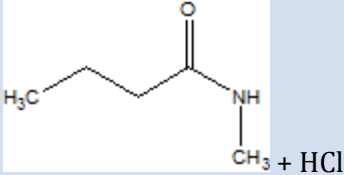
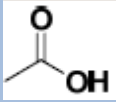
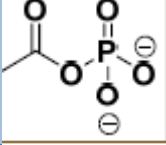
				<p>sur l'hémiacétal avec perte de H₂O conduisant à un oxonium l'acétalisation est la réaction permettant la formation des glycosides.</p>
Protection des C=O	<p>Carbonyle C=O</p> 	<ol style="list-style-type: none"> 1. H⁺, HO-CH₂-CH₂-OH 2. Réaction X 3. H⁺, H₂O 	<p>Carbonyle sur molécule réagie</p> 	<p>La réaction 2 concernera uniquement la molécule de base portant la cétone, mais comme la cétone est protégée ce n'est pas elle qui réagit.</p>
Condensation des amines	<p>Carbonyle + amine I r</p>  <p>Carbonyle + amine II r</p> 	<p>H⁺ cat</p> <p>H⁺ cat</p>	<p>Imine + H₂O</p>  <p>énamine + H₂O</p> <p>iminium</p>	<p>On passe par un iminium puis pour faire en sorte de retrouver le H⁺ et former l'énamine on déprotonne le H le plus acide en bêta</p>
Addition d'alcynure	<p>Carbonyle + Alcynure + H₂O</p> 	<p>Intermédiaire avant réaction acidobasique avec H₂O</p> 	<p>Alcool</p> 	<p>On fait réagir un Cnucléophile sur un carbonyle ce qui permet de créer une C-C, si on ne rajoute pas H₂O, Na reste lié à O,</p>

				H ₂ O permet de faire une réaction acido-basique Pas stéréospécifique mélange racémique
Formation cyanhydride	Carbonyle + HCN ou NaCN 	H+ cat	Cyanhydride 	La catalyse permet de faire une addition électrophile
Réaction de Bayer Villiger	Carbonyle + mCPBA 			On forme un ester à partir d'aldéhyde ou cétone, le O du peracide ou mCPBA se place sur le carbocation le plus stable, il y a régiosélect
Réaction Bayer Villiger enzymatique	Carbonyle 	BVMO, O ₂ , NADPH		BVMO= bayer villiger mono oxygénase, enzyme du métabolisme de détoxification des composés aromatiques Le dioxygène remplace le péricide comme oxydant
Racémisation en alpha des carbonyles en milieu basique	Carbonyle	1- OH- 2- H ₂ O	Carbonyle en proportion racémique 50/50	On part d'un composé énantiomère unique et on arrive à un mélange

			 + H ₂ O + OH ⁻	racémique, on déprotonne en alpha on forme l'énolate (plan) et la charge - du O se délocalise formant la cétone et la double liaison part chercher le H de H ₂ O de manière quelconque donc 50-50
Polybromation en milieu basique	Carbonyle + 2Br ₂ 	OH ⁻	Carbonyle polybromé + 2HBr 	Le OH ⁻ va déprotonner en alpha, on forme l'énolate puis la double liaison vient lier un Br et forme HBr, et on continue le tant que Br ₂ est en excès
Monobromation en milieu acide	Carbonyle + Br ₂ 	H ⁺ catalyseur	Carbonyle bromé en alpha + HBr 	En milieu acide l'énol est plus stable que la cétone, il y a substitution en alpha d'un H par Br puis on s'arrête car H ⁺
Alkylation en alpha des carbonyles	Carbonyle + EtI 	LDA, THF Base forte non nucléophile permet de former l'énolate en déprotonnant	Carbonyle alkylé  Mélange racémique	L'énolate est très nucléophile, on fait une SN ₂ , la double liaison attaque le C delta ⁺ de l'éthyl.
Aldolisation / Cétolisation	Exemple de 2 acétales 	OH ⁻ Ceci est un exemple, pour	Aldol (aldéhyde avec alcool en beta) + H ₂ O	OH ⁻ déprotonne sur le C le plus d- en alpha qui porte donc le H le

		d'autres aldéhydes on n'obtient pas forcément un aldol		plus acide, on forme l'énolate dont la double liaison attaque le C d+ de l'autre carbonyle. Formant l'aldol
Crotonisation Déshydratation des cétoles ou aldols	Aldol ou cétole 	OH-, Δ Ou H+, Δ	Carbonyle αβ insaturé 	On a une régiosélectivité de Saitzev, on forme l'alcène le plus stable. La crotonisation se fait par une déshydratase qui élimine l'eau et forme l'énone.
Réactivité en α des imines	Imine + aldéhyde 	l'intermédiaire est une énamine très réactive 		L'acidité de l'iminium est beaucoup plus forte que pour l'aldéhyde. On déprotone en α de l'iminium et pas de l'aldéhyde. Il y a donc régio sélectivité
Biosynthèse des glucides par aldolisation		1. H+ Formation de l'iminium 2. Aldolase + H2O		La condensation est très largement détaillé en cours et dans le poly donc je vois la détaille pas. On a qu'un seul stéréo isomère les enzymes sont stéréo sélective à 100%

Réduction des dérivés d'acide par H-	<p>Dérivé d'acide</p>	<p>LiAlH₄ puis H₂O</p> <p>NaBH₄ puis H₂O pour cétones ou aldéhydes</p>	<p>Alcool</p>	<p>LiAlH₄ agit sur tous les dérivés d'acide, il est beaucoup plus fort que NaBH₄ qui n'agit que sur les cétones et aldéhydes.</p> <p>On passe par un aldéhyde par un H- puis un deuxième H- vient réduire l'aldéhyde en alcoolate qui devient alcool par hydrolyse</p>
Hydrolyse des chlorures d'acyle				<p>Les chlorures d'acyle sont très réactifs, ils n'ont pas besoin de catalyse.</p>
Hydrolyse des esters, nitriles et amides	<p>Dérivé + H₂O</p>	<p>Catalyse acide H⁺</p> <p>Dans le milieu biologique pour les amides on a des hydrolases</p>	<p>Acide carboxylique</p>	<p>Attention pour le nitrile, vérifiez qu'il y ait bien 2H₂O sinon on ne va pas jusqu'à l'acide carbo.</p>
Saponification des	Ester	OH ⁻	CARBOXYLATE	Comme on est en

esters = hydrolyse en milieu basique				milieu basique on forme le carboxylate et non pas l'acide carboxylique. On peut le faire aussi sur les thioesters et amides.
Esterification		Catalyse acide H ⁺ ou H ₂ SO ₄		
		Pas besoin de catalyse acide car très réactif		Réaction irréversible car HCl est un gaz qui s'échappe du milieu.
Trans estérification		H ⁺ cat		Ce sont des réactions en équilibre chimique.
Formation de chlorure d'acyle	Acide carboxylique 	SOCl ₂ ou PCl ₃ (dérivés halogénants)	Chlorure d'acyle 	Les chlorures d'acyle servent à faire des amides.
Amidification				La présence de HCl en produit déplace l'équilibre vers un maximum de produit. On peut ajouter de la pyridine pour bloquer l'acide HCl.
Phosphorylation		ATP, Kinase		L'ion phosphate est un bon groupe partant donc le phosphate d'acyle est très réactif.

